

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年2月27日 (27.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/016405 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 101/00, LTD. (JP/JP): 〒100-0006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
23/00, 95/00, 53/02, 71/12, C08K 5/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/08029 (72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤原正裕 (FUJIWARA, Masahiro) [JP/JP]: 〒879-7763 大分県大分市大字下戸次515番地の3 Oita (JP). 仲道幸則 (NAKAMICHI, Yukinori) [JP/JP]: 〒870-0829 大分県大分市椎迫4組1-3 Oita (JP).
- (22) 国際出願日: 2002年8月6日 (06.08.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-245237 2001年8月13日 (13.08.2001) JP
特願2001-246474 2001年8月15日 (15.08.2001) JP
- (74) 代理人: 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アークビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続き有]

(54) Title: BLOCK COPOLYMER COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: ブロック共重合体組成物

(57) Abstract: Resin compositions comprising (A) 2 to 40 parts by weight of a block copolymer having a specific structure; and (B) 98 to 60 parts by weight of at least one thermoplastic resin selected from among styrene-based resins, polyolefin-based resins and polyphenylene ether-based resins or asphalt. These compositions are excellent in storage stability at high temperatures, cold characteristics and the balance among various characteristics. Moreover, they have favorable appearance with little gelling and well-balanced physical properties such as impact resistance. These compositions are appropriately usable in thin films such as food packaging films, laminate films and heat-shrinkable films, trays for foods, light electric appliance parts, etc., and molded transparent sheet articles such as blister cases.

(57) 要約:

本発明は (A) 特定の構造を有するブロック共重合体 2~40 重量部及び (B) スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂、又はアスファルト 98~60 重量部とからなる樹脂組成物に係る。本発明の組成物は高温貯蔵安定性及び低温特性に優れ、各特性のバランスにも優れるものであり、また、ゲルが少なく外観特性が良好であり、耐衝撃性等の物性バランスに優れる。本発明の組成物は、特に食品包装用フィルム、ラミネート用フィルム及び熱収縮性フィルム等の薄いフィルム、あるいは食品、弱電部品等のトレー、プリスターケース等の透明シート成形品に好適である。

WO 03/016405 A1



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GB, GR, IE, FI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ブロック共重合体組成物

<技術分野>

本発明は、成形加工時におけるブロック共重合体の架橋反応に起因するゲル(重合体の架橋物)の生成が少なく、またブロック共重合体鎖の架橋及び切断による溶融粘度の変化が小さいフィルム、シート成形適性及び射出成形適性に優れた熱可塑性樹脂組成物、及び高温貯蔵安定性(相分離安定性)と低温特性に優れる物性バランスに優れるアスファルト組成物に関し、更に詳細には特定のビニル芳香族炭化水素とイソプレン及び1, 3-ブタジエンからなるブロック共重合体とスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物、及び特定構造のビニル芳香族炭化水素とイソプレン及び1, 3-ブタジエンからなるブロック共重合体とアスファルトからなるアスファルト組成物に関する。

<背景技術>

共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなるブロック共重合体は、ポリステレン等の樹脂との相溶性が良く、かかる樹脂の耐衝撃性の改良に好適に使用されている。

例えば、特公昭45-19388号公報及び特公昭47-43618号公報にはポリステレンの耐衝撃性改良剤として線状ブロック共重合体や分岐状ブロック共重合体を使用することが記載されている。

一方スチレン系樹脂の耐油性を改良するためにオレフィン系樹脂を混合することが試みられてきた。しかしながら、スチレン系樹脂とオレフィン系樹脂とは相容性が乏しいため、剥離現象を生じ、機械的強度に劣る組成物となってしまう問題があった。そこで、例えば特開昭56-38338号公報には、水素添加ブロック共重合体を添加してなるポリオレフィン系樹脂とポリスチレン系樹脂からな

る組成物が提案されている。

また、ポリフェニレンエーテル系樹脂は、機械的特性、電気特性等に優れ、事務機器ハウジング、各種工業部品などに広く使用されており、特に事務機器や音響機器等の用途では制振性能が要求されるため、例えば、特開平 3-181552 号公報には、ジエン部の 3, 4 結合及び 1, 2 結合（ビニル結合）が 40% 以上であるブロック共重合体を用いたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物が開示されている。

また、ポリフェニレンエーテル系樹脂は、耐油性や耐衝撃性が劣り、これらの特性を改良するためにオレフィン系樹脂を混合する試みがなされている。しかしながら、両樹脂は相容性が乏しいため、剥離現象を生じるという問題を生じていたため、例えば、特開平 9-12800 号公報には、水素添加ブロック共重合体を添加してなるポリプロピレン系樹脂とポリフェニレンエーテルからなる組成物が提案されている。

一方、アスファルト組成物は、道路舗装、防水シート、遮音シート、ルーフィング等の用途に広く利用されている。その際、アスファルトに種々のポリマーを添加して、その性質を改良しようとする試みが多くなされている。例えば、特公昭 47-17319 号公報にはビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体を使用したアスファルト組成物が示されている。また、特開昭 54-57524 には、ラジアルテレブロック共重合体を用いたアスファルト組成物が開示されている。

本発明は、ブロック共重合体とポリスチレン系樹脂及び／又はポリフェニレンエーテル系樹脂からなる組成物において、成形加工時におけるブロック共重合体の架橋反応に起因するゲルの生成が少なく、またブロック共重合体鎖の架橋及び切断による溶融粘度の変化が小さく、低温における耐衝撃性が良好でフィルム、シート成形及び射出成形適性に優れた樹脂組成物の提供を目的とする。また、本発明は、ブロック共重合体、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂及び／又はポリフェニレンエーテル系樹脂からなる組成物において、上記特性に加えて耐衝撃性を改良した樹脂組成物を提供することを目的とする。

さらに本発明は、特定のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体を用いて、軟化点、強度、加工性等の物性バランスに優れ、且つ高温貯蔵安定性及び低温特性に優れ、道路舗装用途、ルーフィング・防水シート用途、シーラント用途等に適したアスファルト組成物を提供することを目的とする。

<発明の開示>

本発明は、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂から選ばれる熱可塑性樹脂に特定のポリマー構造を有するビニル芳香族炭化水素とイソプレン及び1, 3-ブタジエンからなるブロック共重合体を組み合わせることによって、成形加工時におけるブロック共重合体の架橋反応に起因するゲルの生成が少なく、ゲルレベル（フィッシュアイ）を大幅に低減できると同時にブロック共重合体鎖の架橋及び切断による熔融粘度の変化を小さくでき、低温における耐衝撃性等に優れることを見出し、また、本発明は、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂から選ばれる熱可塑性樹脂に特定の水添ブロック共重合体と特定のポリマー構造を有するビニル芳香族炭化水素とイソプレン及び1, 3-ブタジエンからなるブロック共重合体を組み合わせた組成物において、特定の水添ブロック共重合体がスチレン系樹脂及び／又はポリフェニレンエーテル系樹脂とポリオレフィン系樹脂との相溶性を改善し、特定のポリマー構造を有するビニル芳香族炭化水素とイソプレン及び1, 3-ブタジエンからなるブロック共重合体がスチレン系樹脂及び／又はポリフェニレンエーテル系樹脂に優先的に相溶して耐衝撃性を向上させることを見出し完成されたものである。

一方、道路舗装用途、ルーフィング・防水シート用途、シーラント用途等の用途に利用される、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体とアスファルトとの組成物の特性改良について鋭意検討した結果、アスファルトとビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体からなるアスファルト組成物において、共役ジエンとしてイソプレンと1, 3-ブタジエンを用い、しかもその比率を特定範囲にすると同時に特定のビニル結合量にすることに

より、高温貯蔵安定性及び低温特性に優れたアスファルト組成物が得られることを見だし、本発明を完成するに至ったものである。

即ち、本発明は、

① (A) ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも2つの重合体ブロックと、イソプレンと1, 3-ブタジエンからなる少なくとも1つの共重合体ブロック及び/又はイソプレンと1, 3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素からなる少なくとも1つの共重合体ブロックを有するブロック共重合体で、該ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量が5重量%以上、60重量%未満、イソプレンと1, 3-ブタジエンを合わせた含有量が40重量%を超え、95重量%以下で、該ブロック共重合体のイソプレンと1, 3-ブタジエンの重量比が95/5~5/95の範囲であり、かつビニル結合量が40重量%未満であり、数平均分子量が30,000~500,000の範囲にあるブロック共重合体2~40重量部、

(B) スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂、又はアスファルト98~60重量部

とからなる組成物。

② (A) ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも2つの重合体ブロックと、イソプレンと1, 3-ブタジエンからなる少なくとも1つの共重合体ブロック及び/又はイソプレンと1, 3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素からなる少なくとも1つの共重合体ブロックを有するブロック共重合体で、該ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量が5重量%以上、60重量%未満、イソプレンと1, 3-ブタジエンを合わせた含有量が40重量%を超え、95重量%以下で、該ブロック共重合体のイソプレンと1, 3-ブタジエンの重量比が95/5~5/95の範囲であり、かつビニル結合量が40重量%未満であり、数平均分子量が30,000~500,000の範囲にあるブロック共重合体2~40重量部、

(B) スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂

脂から選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂 98～60 重量部
とからなる樹脂組成物 100 重量部に対して、

(C) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなり、ビニル芳香族炭化水素含有量が 5～90 重量%、水添率が 20% 以上の水添ブロック共重合体 2～30 重量部配合してなる樹脂組成物
に関する。

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で使用する成分 (A) のブロック共重合体は、有機溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素とイソプレン及び 1, 3-ブタジエンを重合することにより得られる。

ブロック共重合体の製造に用いる炭化水素溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或いはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられ、これらは 1 種のみならず 2 種以上混合使用してもよい。ブロック共重合体に用いるビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1, 1-ジフェニルエチレンなどがあるが、特に一般的なものとしてはスチレンが挙げられる。これらは 1 種のみならず 2 種以上混合使用してもよい。

本発明で得られる樹脂組成物における耐衝撃性や、成分 (B) の熱可塑性樹脂との相溶性の観点から、また、本発明で得られるアスファルト組成物の物性バランスの観点から、ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量は 5 重量%以上、60 重量%未満、好ましくは 10～50 重量%、更に好ましくは 15～45 重量%であり、イソプレンと 1, 3-ブタジエンを合わせた含有量は 40 重量%

を超え、95重量%以下、好ましくは50~90重量%、更に好ましくは55~85重量%である。

成分(A)のブロック共重合体中のイソブレンと1, 3-ブタジエンの重量比は、樹脂組成物については成形加工時の熔融粘度変化及び耐衝撃性の観点から、アスファルト組成物については高温貯蔵安定性の観点から、95/5~5/95、好ましくは90/10~10/90、更に好ましくは85/15~15/85である。特に、低温耐衝撃性に優れた樹脂組成物を得る場合や特に低温特性に優れたアスファルト組成物を得る場合には、イソブレンと1, 3-ブタジエンの重量比は60/40~5/95、好ましくは55/45~10/90、更に好ましくは50/50~15/85であることが推奨される。

本発明の構成成分であるブロック共重合体(A)のビニル結合量は、40重量%未満、好ましくは35重量%以下、更に好ましくは30~10重量%である。特に樹脂組成物については低温耐衝撃性の観点から、ビニル結合量は30重量%未満が好ましく、更に好ましくは27~10重量%が推奨される。

ここに、ビニル結合量とは、ブロック共重合体中に1, 2-結合, 3, 4-結合及び1, 4-結合の結合様式で組み込まれているブタジエン及びイソブレンのうち、1, 2-結合及び3, 4-結合で組み込まれているものの割合である。

なお、本発明で使用するブロック共重合体は、低温特性の良好な樹脂組成物、アスファルト組成物を得るためには、該ブロック共重合体中のイソブレンと1, 3-ブタジエンからなる共重合体ブロック及び/又はイソブレンと1, 3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体ブロックに基づく粘弾性測定によって求められる $\tan \delta$ の主分散のピークが0℃未満、好ましくは-20℃未満、更に好ましくは-25℃未満であることが推奨される。

本発明において、耐衝撃性に優れた樹脂組成物を得る場合、該樹脂組成物よりなる成型品の剛性の観点から、また、高温貯蔵安定性が更に優れたアスファルト組成物を得る場合、ブロック共重合体(A)に組み込まれているビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合(ビニル芳香族炭化水素のブロック率という)を50~100重量%、好ましくは50~97重量%、更に好ましくは60~95重

量%、最も好ましくは70～92重量%に調整することが推奨される。

ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率の測定は、ブロック共重合体を四酸化オスミウムを触媒としてターシャリーブチルハイドロパーオキシドにより酸化分解する方法（I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946)に記載の方法）により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分（但し平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている）を用いて、次の式から求めることができる。

ビニル芳香族炭化水素のブロック率（重量%）

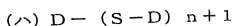
$$= (\text{ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量} \\ \div \text{ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量}) \times 100$$

ビニル芳香族炭化水素のブロック率は、ブロック共重合体（A）の製造時ににおけるビニル芳香族炭化水素とイソブレンと1，3-ブタジエンが共重合する過程でのビニル芳香族炭化水素とイソブレンと1，3-ブタジエンの重量、重量比、重合反応性比等を変えることによりコントロールすることができる。具体的な方法としては、ビニル芳香族炭化水素とイソブレンと1，3-ブタジエンとの混合物を連続的に重合系に供給して重合する、及び／又は極性化合物あるいはランダム化剤を使用してビニル芳香族炭化水素とイソブレンと1，3-ブタジエンを共重合する等の方法が採用できる。極性化合物やランダム化剤としては、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシド等が挙げられる。また、これらの極性化合物やランダム化剤はビニル結合量の調整にも使用できる。

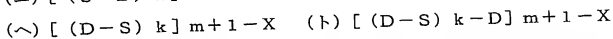
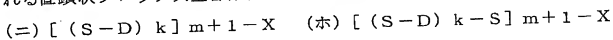
本発明のブロック共重合体（A）はビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも2つの重合体ブロックと、イソブレンと1，3-ブタジエンからなる少なく

とも1つの共重合体ブロック及び／又はイソブレンと1, 3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素からなる少なくとも1つの共重合体ブロックを有するブロック共重合体である。

ブロック共重合体(A)は、例えば下記の一般式、



で表される直鎖状ブロック共重合体、或いは一般式



で表される直鎖状ブロック共重合体或いはラジアルブロック共重合体が挙げられる。

本発明のアスファルト組成物を得る場合に、優れた物性バランスを得るためには、直鎖状ブロック共重合体であることが好ましい。

(上式において、Sはビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックを示す。Dはイソブレンと1, 3-ブタジエンからなる共重合体ブロック及び／又はイソブレンと1, 3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体ブロックを示し、該共重合体ブロックにおけるビニル芳香族炭化水素含有量は70重量%未満である。Xは例えば四塩化ケイ素、四塩化スズ、エポキシ化大豆油、ポリハロゲン化炭化水素、カルボン酸エステル、ポリビニル化合物等のカップリング剤の残基又は多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。n、k及びmは1以上の整数、一般的には1～5である。)である。

尚、上記において、ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックは、ビニル芳香族炭化水素を70重量%以上含有するビニル芳香族炭化水素単独重合体及び／又はビニル芳香族炭化水素と1, 3-ブタジエン及び／又はイソブレンの共重合体ブロックである。本発明においては、Dブロックに1, 3-ブタジエン単独重合体部分及び／又はイソブレン単独重合体部分が共存していても良い。また、本発明で規定するイソブレンと1, 3-ブタジエンからなる少なくとも1つの共重合体ブロック及び／又はイソブレンと1, 3-ブタジエンとビニル芳香族

炭化水素からなる少なくとも1つの共重合体ブロックを有していれば、ブロック共重合体中に1, 3-ブタジエン単独重合体ブロック及び／又はイソプレン単独重合体ブロックがDブロックとして共存していても良い。

また、本発明のアスファルト組成物を得る場合には、ブロック共重合体(A)は、

(A-1) ビニル芳香族炭化水素を主体とする1つの重合体ブロックと、イソプレンと1, 3-ブタジエンからなる1つの共重合体ブロック及び／又はイソプレンと1, 3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素からなる1つの共重合体ブロックを有するブロック共重合体が10～90重量%、好ましくは20～80重量%

(A-2) ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも2つの重合体ブロックと、イソプレンと1, 3-ブタジエンからなる少なくとも1つの共重合体ブロック及び／又はイソプレンと1, 3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素からなる少なくとも1つの共重合体ブロックを有するブロック共重合体が90～10重量%、好ましくは80～20重量%、

とから成るブロック共重合体組成物を使用し、軟化点と溶解性、加工性又は、高温貯蔵安定性のバランスに更に優れたアスファルト組成物を得ることもできる。

また、本発明のアスファルト組成物を得る場合においては、ブロック共重合体(A)は、本発明の優れた効果を発現し得る範囲内で水添されていてもよい。

本発明で使用するブロック共重合体(A)の分子量は、得られる樹脂組成物の耐衝撃性、加工性の観点や、得られるアスファルト組成物の軟化点、機械的強度、溶解性、加工性等の観点から、GPCによる測定において、数平均分子量が標準ポリスチレン換算で3万～50万、好ましくは5万～45万、更に好ましくは7万～40万である。

本発明において、ブロック共重合体(A)として、重合体の少なくとも1つの重合体鎖末端に極性基含有原子団が結合した末端変性ブロック共重合体を使用することができる。極性基含有原子団としては、例えば水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル

基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、アルコキシケイ素基、ハロゲン化スズ基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基等から選ばれる極性基を少なくとも1種含有する原子団が挙げられる。末端変性ブロック共重合体は、ブロック共重合体の重合終了時にこれらの極性基含有原子団を有する化合物を反応させることにより得られる。極性基含有原子団を有する化合物としては、具体的には、特公平4-39495号公報に記載された末端変性処理剤を使用できる。

本発明においては、より一層の高温時の成形加工時の熱安定性を有する樹脂組成物を得るために、また、高温での溶解、貯蔵、施工時におけるより一層の熱安定性効果を有するアスファルト組成物を得るために、安定剤として、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ベンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ベンチルフェニルアクリレート、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ビス[(*o*-クチルチオ)メチル]-*o*-クレゾールから選ばれる少なくとも1種の安定剤をブロック共重合体100重量部に対して0.05~3重量部、好ましくは0.1~2重量部添加してもよい。

また、本発明においては、*n*-オクタデシル3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2, 4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン等のフェノール系安定剤の少なくとも1種をブロック共重合体100重量部に対して0.05~3重量部、トリス-(*n*-ニルフェニル)フォスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、2-[[2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d, f][1,

3, 2] ジオキサフォスフェフィン-6-イル] オキシ] -N, N-ビス [2-
[[2, 4, 8, 10-テトラキス (1, 1-ジメチルエチル) ジベンゾ [d, f]
[1, 3, 2] ジオキサフォスフェフィン-6-イル] オキシ] -エチル] -エ
タンアミン、トリス (2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フォスファイト等の有
機ホスフェート系、有機ホスファイト系安定剤の少なくとも1種をブロック共重
合体100重量部に対して0.05〜3重量部添加することができる。

本発明において成分(B)として用いるスチレン系樹脂はビニル芳香族化合物
の含有量が60重量%以上の共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロッ
ク共重合樹脂、非ゴム変性スチレン系重合体、ブタジエンゴム、スチレンブタジ
エンゴム、エチレン-プロピレンゴム等のゴムを混合またはグラフト重合した耐
衝撃性ポリスチレン系樹脂(HIPS)、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン
共重合樹脂(ABS)、メタクリル酸エステル-ブタジエンスチレン共重合樹
脂(MBS)等のゴム変性スチレン系樹脂である。非ゴム変性スチレン系重合体
は、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、イソプ
ロピルスチレン、ジメチルスチレン、パラメチルスチレン、クロロスチレン、ブ
ロモスチレン、ビニルキシレン等のアルキル置換スチレン、核アルキル置換スチ
レン、核ハロゲン置換スチレン等より選ばれる少なくとも1種のスチレン系単量
体よりなる重合体、該スチレン系単量体より選ばれる少なくとも1種を50以上、
好ましくは70重量%以上含むこれらの単量体と共重合可能な後述する少なくと
も1種の他の単量体との共重合体である。該スチレン系単量体と共重合可能な単
量体としては、アクリロニトリル、アクリル酸及びそのエステル類(例えば、ア
クリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル等
のアルコール成分のアルキル炭素数が1〜12のエステル)、メタアクリル酸及び
そのエステル類(例えばメタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタア
クリル酸ブチル等のアルコール成分が上記と同様のエステル)、フマル酸、マレイ
ン酸、イタコン酸等の α 、 β -不飽和ジカルボン酸及びこれらのモノエステル、
ジエステル類、無水物及びイミド化物(例えば無水マレイン酸、マレイミド等)
等が挙げられる。好適なスチレン系樹脂は、ポリスチレン、ゴム変性した耐衝撃

性ポリスチレン、スチレン-アクリル酸 n -ブチル共重合体及びスチレン-メチルメタアクリレート共重合体等である。これらのスチレン系樹脂は単独で、又は2種以上の混合物として使用できる。また、本発明で使用するスチレン系樹脂のメルトフローレート (MFR: 200℃, 5Kg 荷重) は、0.5~30g/10分が好ましく、1~20g/10分がより好ましい。

また、本発明において成分(B)として用いるポリオレフィン系樹脂としては、 α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、4-メチル-1-ペンテン等を重合して得られる樹脂であれば特に限定されるものではない。共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれでもよく、 α -オレフィンの2種又は3種以上の共重合体ゴム、又は α -オレフィンと他のモノマーとの共重合体等のオレフィン系熱可塑性エラストマーを含有していてもよい。これら共重合体ゴムとしては、エチレン-プロピレン共重合体ゴム (EPR)、エチレン-ブテン共重合体ゴム (EBR)、エチレン-ヘキセン共重合体ゴム、エチレン-オクテン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム (EPDM) 等が挙げられる。このなかでも、ホモ又はブロックのポリプロピレン、ポリエチレンが好ましい。また、本発明のポリオレフィン系樹脂のメルトフローレート (MFR: 230℃, 2.16Kg 荷重) は、0.5~60g/10分が好ましく、1~20g/10分がより好ましい。

更に、本発明において成分(B)として用いるポリフェニレンエーテル系樹脂は、2,6-ジメチルフェノール或いはその誘導体 (フェニル基にハロゲン、炭素数1~7までのアルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基、ハロ炭化水素オキシ基からなる基が結合しているものなど) の重合体或いは共重合体であり、例えば、ポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレン) エーテル、ポリ (2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ (2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ (2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類 (例えば 2,3,6-トリメチルフェノールや 2-メチル-6-ブチルフェノール) との共重合体、ポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレン) エーテルにスチレン、 α -メチ

ルスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどをグラフト重合したグラフト変性ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルなどである。これらのポリフェニレンエーテル系樹脂の還元粘度(0.5 g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定)は、一般に0.15~0.7の範囲、好ましくは0.2~0.6である。

本発明において成分(B)として用いるアスファルトは、石油精製の際の副産物(石油アスファルト)。または天然の産出物(天然アスファルト)として得られるもの、もしくはこれらと石油類を混合したものなどを上げることができ、その主成分は瀝青(ピッチューメン)と呼ばれるものである。具体的にはストレートアスファルト、セミブローンアスファルト、ブローンアスファルト、タール、ピッチ、オイルを添加したカットバックアスファルト、アスファルト乳剤などを使用することができる。これらは混合して使用しても良い。本発明において好ましいアスファルトは、針入度が30~300、好ましくは40~200、更に好ましくは45~150のストレートアスファルトである。本発明のアスファルト組成物において、ブロック共重合体とアスファルトの配合割合は、2/98~40/60、好ましくは3/97~30/70、更に好ましくは3/97~20/80である。

本発明において用いられる成分(C)の水添ブロック共重合体は、上述したビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体の水添物であり、スチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂との相溶性の観点から、水添率は20%以上、好ましくは30%以上、更に好ましくは40%以上である。更に低温特性の良好な樹脂組成物を得る場合は、水添率は20%以上、70%未満、好ましくは35%以上、65%未満、更に好ましくは37~60%であることが推奨される。また、スチレン系樹脂及び/又はポリフェニレンエーテル系樹脂とポリオレフィン系樹脂との相溶化剤としての機能の観点から、成分(C)の水添ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素含有量は10~90重量%、好ましくは20~80重量%、更に好ましくは30~75重量%である。

成分(C)の水添前のブロック共重合体は、成分(A)と同じ構造、分子量の

水添物を使用出来る。但し、共役ジエンはイソプレン及びブタジエンに限定されず、ブタジエン単独或いはイソプレン単独、更には他の1対の共役二重結合を有するジオレフィン、例えば2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが使用できる。また、水添前のブロック共重合体中の共役ジエン化合物に基づくビニル結合量は、20%以上、75%未満、好ましくは25~65%未満、更に好ましくは30~60%であることが推奨される。ここに、ビニル結合量とは、ブロック共重合体中に1,2-結合、3,4-結合及び1,4-結合の結合様式で組み込まれている共役ジエン化合物のうち、1,2-結合及び3,4-結合で組み込まれているものの割合である。

本発明の樹脂組成物の各構成成分は割合は下記の通りである。

前述した①の2成分系の場合、得られる樹脂組成物の耐衝撃性、剛性の観点から、ブロック共重合体(A)は2~40重量部、好ましくは4~35重量部、更に好ましくは6~30重量部と成分(B)のスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂98~60重量%、好ましくは95~65重量%、更に好ましくは93~70重量%である。

前述した②の3成分系の場合、ブロック共重合体(A)は2~40重量%、好ましくは4~35重量%、更に好ましくは6~30重量%と成分(B)のスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂98~60重量%、好ましくは95~65重量%、更に好ましくは93~70重量%の合計量100重量部に対して、相溶化効果と剛性の観点から、成分(C)の水添ブロック共重合体2~30重量部、好ましくは3~20重量部、更に好ましくは5~15重量部である。なお、②の樹脂組成物において、スチレン系樹脂及び/又はポリフェニレンエーテル系樹脂(成分B-1と呼ぶ)とポリオレフィン系樹脂(成分B-2と呼ぶ)を併用する場合、成分B-1と成分B-2との割合は、剛性と耐熱性、耐油性とのバランスから95~5/5~95、好ましくは90~10/10~90、更に好ましくは80~20/20~80である。

本発明の樹脂組成物は、従来公知のあらゆる配合方法によって製造することができる。例えば、オープンロール、インテンシブミキサー、インターナルミキサー、コニーダー、二軸ローター付の連続混練機、押出機等の一般的な混和機を用いた熔融混練方法、各成分を溶剤に溶解又は分散混合後溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。

また、本発明の樹脂組成物には必要に応じて種々の添加剤を配合することができる。これらの添加剤には、プラスチックの配合に一般的に用いられる添加剤、例えば、ガラス繊維、ガラスビーズ、シリカ、炭カル、タルク等の無機補強剤、有機繊維、クマロンインデン樹脂等の有機補強剤、有機パーオキシド、無機パーオキシド等の架橋剤、チタン白、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、染料、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、その他の増量剤あるいはこれらの混合物があげられる。

本発明のアスファルト組成物を混合する方法は特に限定されるものではなく、所望により前記の各種添加剤と共に、例えば熱熔融釜、ニーダー、バンバリーミキサー、押出機などにより加熱熔融混練することにより調製することができる。

また、本発明のアスファルト組成物には必要に応じて種々の添加剤を配合することができる。これらの添加剤には、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、シリカ、アルミナ、酸化チタン、ガラス繊維、ガラスビーズ等の無機充填剤、有機繊維、クマロンインデン樹脂等の有機補強剤、有機パーオキシド、無機パーオキシド等の架橋剤、チタン白、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、染料、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル、パラフィン、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の軟化剤・可塑剤、クマロンインデン樹脂、テルペン樹脂などの粘着付与樹脂、アタクチックポリプロピレン、エチレン-エチルアクリレート共重合体などのポリオレフィン系樹脂、低分子量のビニル芳香族系熱可塑性樹脂、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、イソブレン-イソブチレンゴム、及び本発明以外のスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体、スチレン-イ

ソブレン系ブロック共重合体等の合成ゴム、イオウ等の加硫剤、加硫助剤、その他の増量剤あるいはこれらの混合物があげられる。特に、本発明のアスファルト組成物が道路舗装用として用いられる場合には、通常鉱物質の碎石、砂、スラグなどの骨材と混合して使用される。

<実施例>

以下に本発明の実施例を説明するが、これらは本発明の範囲を制限するものではない。

尚、表-1に実施例、比較例に使用したブロック共重合体を示した。ブロック共重合体はシクロヘキサン溶媒中でn-ブチルリチウムを開始剤に用い、表1のポリマー構造欄に記載されている順序、量のモノマーを添加して重合した。また、ビニル結合量は、テトラメチルエチレンジアミンの使用量をえて調整した。重合終了後、メタノールを添加して重合反応を停止した後、表-1の注釈欄に示した安定剤量を添加し、溶剤を留去してブロック共重合体を回収した。

また、ブロック共重合体の特性の測定は、次のようにして行った。

(1) スチレン含有量

紫外線分光光度計（日立UV200）を用いて、262nmの吸収強度より算出した。

(2) ビニル結合量

赤外線分光光度計（パーキングエルマー製モデル1710）を用いて測定し、ハンブトン法により算出した。

(3) ブロック共重合体の数平均分子量：

GPC（装置はウォーターズ社製、カラムは、デュボン社製のZORBAX PSM1000-Sを2本とPSM60-Sの計3本の組み合わせ。溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度35℃、流速0.7ml/分、試料濃度0.1重量%、注入量50μlである。）のクロマトグラムより、数平均分子量を求めた。なお、数平均分子量は、以下の標準ポリスチレン（ウォーターズ社製。

1. 7.5×10^6 、4. 1×10^5 、1. 12×10^6 、3. 5×10^4 、8. $5 \times$

10³) 検量線からの換算値である。

また、アスファルト組成物の特性の測定は次のようにして行った。

(軟化点 (リング&ボール法))

JIS-K 2207に準じ、規定の環に試料を充填し、グリセリン液中に水平に支え、試料の中央に3.5gの球を置き、液温を5℃/minの速で上昇させたとき、球の重さで試料が環台の底板に触れた時の温度を測定した。

(溶融粘度)

180℃でブルックフィールド型粘度計により測定した。

(針入度)

JIS-K 2207に準じ、恒温水浴槽で25℃に保った試料に規定の針が5秒間に進入する長さを測定した。

(伸度)

JIS-K 2207に準じ、試料を形枠に流し込み、規定の形状にした後、恒温水浴内で4℃に保ち、次に試料を5cm/minの速度で引っ張ったとき、試料が切れるまでに伸びた距離を測定した。

(高温貯蔵安定性 (分離特性))

アスファルト組成物作製直後、内径50mm、高さ130mmのアルミ缶にアスファルト組成物をアルミ缶の上限まで流し込み、180℃のオープン中に入れ、24時間後取り出し自然冷却させた。次に室温まで下がったアスファルト組成物を下端から4cm、上端から4cmのアスファルト組成物を採取し、それぞれ上層部と下層部の軟化点を測定し、その軟化点差を高温貯蔵安定性の尺度とした。

一方、樹脂組成物の物性の測定は次のようにして行った。

(ダート衝撃強度)

重錘形状を半径1/2インチとした以外はASTMD-1709に準拠して23℃で測定し、50%破壊値を求めた。

(シートの引張弾性率、破断伸び)

引張速度5mm/minでシートの押出方向およびその直角方向について測定した。試験片は幅を12.7mm、標線間を50mmとした。

(H a z e)

シート或いはフィルム表面に流動パラフィンを塗布し、ASTM D1003に準拠して測定した。

(押出適性A)

40mmシート押出機を用いて押出温度235℃の条件で厚さ0.3mmのシートを6時間連続成形し、運転開始5分後と6時間後のシート面積300cm²あたりの0.5mm以上のゲル(ポリマー架橋物)の個数を数え、個数の差をカウントして評価した(○:差が20個未満、△:差が20~40個、×:差が40個を超える)。

(押出適性B)

30mm2軸押出機で樹脂組成物を220℃で押出し、得られたペレットを更に同一条件で押し出す操作を5回繰り返す。1回目で得られたペレットと5回目で得られたペレットをそれぞれ220~180℃に設定されたスクリーインライン型射出成型機に供給し、金型温度40℃の条件で試験用テストピースを射出成形した。得られたテストピースを用いて下記物性を測定し、それぞれの物性の保持率で評価した。

アイソット衝撃強さ:ASTMD-256に準拠して23℃で測定。

引張強度、引張伸び:ASTMD-638に準拠して23℃で測定。

(アスファルト組成物)

【実施例1~5及び比較例1~4】

表-2に示した配合処方に従い以下の試験を行った。750ミリリットルの金属缶にストレートアスファルト60-80〔日本石油(株)製〕を400g投入し、180℃のオイルバスに金属缶を十分に浸す。次に、熔融状態のアスファルトの中に所定量のブロック共重合体を攪拌しながら少量づつ投入する。完全投入後5000rpmの回転速度で90分間攪拌してアスファルト組成物を調整した。その特性を表-2に示した。

表-2より明らかなように本発明のアスファルト組成物は優れた物性バランスを有し、且つ優れた高温貯蔵安定性及び低温伸度特性を示した。

(樹脂組成物)

【実施例 6～8 及び比較例 5～9】

表－3 の配合組成に従って、成分 (A) のブロック共重合体と成分 (B) のスチレン系樹脂からなる樹脂組成物を 40 mm シート押出機を用いて押出温度 200℃で厚さ 0.35 mm のシートを成形し、ダート衝撃強度、引張弾性率、破断伸び、Haze を上記の方法で測定した。

また、押出し時における樹脂組成物の変質の尺度として上述した方法で押出適性 A を調べた。その結果、本発明の樹脂組成物は機械的物性と押出適性に優れた樹脂組成物であった。

【実施例 9 及び比較例 10】

実施例 7 で得た樹脂組成物のシートのダート衝撃強度を -20℃で測定した結果、64 Kgf・cm であり、23℃で測定したダート衝撃強度に対する保持率は 76% であった。(実施例 9)

一方、実施例 7 においてブロック共重合体をポリマー 11 の代わりにポリマー 12 を使用する以外は実施例 7 と同様の方法で得た樹脂組成物のシートを成形し、そのダート衝撃強度を 23℃及び -20℃で測定した。その結果 23℃で測定したダート衝撃強度に対する -20℃ダート衝撃強度の保持率は 10% であり、本発明の樹脂組成物と比較して極めて劣るものであった (比較例 10)。

【実施例 10、11 及び比較例 11、12】

表－4 の配合組成に従って、成分 (A) のブロック共重合体と成分 (B) のスチレン系樹脂及びポリオレフィン系樹脂からなる樹脂組成物を 30 mm 2 軸押出機を用いて押出特性 B を評価した。その結果、本発明の樹脂組成物は繰り返し押出し (リワーク) に優れた樹脂組成物であった。

【実施例 12 及び比較例 13】

成分 (A) としてポリマー 11 を 10 重量部、成分 (B) としてスチレン含有量が 75 重量%、MFR が 7 g/10 分であるスチレンとブタジエンのブロック共重合樹脂 60 重量部及びアクリル酸 n-ブチル含有量が 16 重量%、MFR が 3 g/10 分であるスチレン-アクリル酸 n-ブチル共重合体 30 重量部から成

る樹脂組成物を得た（実施例 1 2）。

一方、比較例として成分（A）のポリマー 1 1 の代わりにポリマー 1 2 を使用する以外は実施例 1 2 と同じ組成の樹脂組成物をシート押出して、シートを得た（比較例 1 3）。

得られたシートについて、押出適性 A を評価した結果、実施例 1 2 は〔O〕であったのに対して、比較例 1 3 は〔X〕であった。

【実施例 1 3 及び比較例 1 4】

成分（A）としてポリマー 2 1 を 1 0 重量部、成分（B）として還元粘度が 0.5 のポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）（以後ポリフェニレンエーテルと呼ぶ）を 5 0 重量部、実施例 6 で用いたポリスチレン 2 0 重量部、実施例 1 0 で用いたポリプロピレン 2 0 重量部を 2 6 0 ~ 2 8 0 °C に設定した 3 0 mm 2 軸押出機を用いて溶融混練してペレット状の樹脂組成物を得た（実施例 1 3）。

また、比較例として成分（A）のポリマー 2 1 の代わりにポリマー 2 2 を使用する以外は実施例 1 3 と同じ組成の樹脂組成物を得た（比較例 1 4）。

これらのペレットを用いて、2 4 0 ~ 2 8 0 °C に設定されたスクリュインライン型射出成型機に供給し、金型温度 6 0 °C の条件で試験用平板を射出成形した。

得られた平板は、実施例 1 3 の場合は光沢があり良好な外観であったが、比較例 1 4 では成形時のフラッシュ等により光沢も無く外観の良くない成形板であった。

【実施例 1.4 及び比較例 1 5】

成分（A）としてポリマー 1 1 を 8 部、成分（B）としてスチレン含量 7 7 % のスチレン-ブタジエン共重合体（MI = 6）4 6 部、及び実施例 1 2 で用いたスチレン-アクリル酸 n-ブチル共重合体 4 6 部を、1 8 0 °C でシート押し出しを行い、ロール引き取り後、厚さ 0.6 mm のシートを得、さらに 9 5 °C で 4 倍に延伸し、フィルムを作成した。得られたフィルムの 0 °C の伸び試験を行ったところ 2 4 0 % の伸びを示した。さらに得られたシート片を MI 計 2 4 5 °C で 1 時間保持し、MI 滞留試験を行ったところ、MI 保持率は 6 5 % であった。（実施例 1 4）

また、比較例として成分（Ａ）としてポリマー１１の代わりにポリマー１２を使用する以外は実施例１４と同じ組成のシート及びフィルムを得た。得られたフィルムの０℃での伸びは１９０％を示したが、シート片のＭＩ滞留試験においては、ＭＩ保持率が２０％と実施例１４に比較し、極めて低く、フィルム特性と熱安定性のバランスに劣るものであった。（比較例１５）

【実施例１５及び実施例１６】

成分（Ａ）としてポリマー１０を４重量部、成分（Ｂ）として実施例１０で用いたのと同じ耐衝撃性ポリスチレン６７重量部、及びホモポリプロピレン２９重量部、成分（Ｃ）としてスチレン含有量が６７重量％、分子量が６万、ビニル結合量が３５％のＡＢＡ構造のブロック共重合体を水添した水添ブロック共重合体（水添率９５％）４重量部を２００～２２０℃に設定した３０mm２軸押出機を用いて熔融混練してペレット状の樹脂組成物を得た（実施例１５）。

得られた樹脂組成物の特性は、引張強度２９０kg/cm²、引張伸び１００％、アイゾット衝撃強さ８kg・cm/cmであった。

また、成分（Ｃ）として水添率が５５％の水添ブロック共重合体を用いる以外は実施例８と同じ方法で樹脂組成物を得た（実施例１６）。得られた樹脂組成物は、実施例１５と同様に特性の優れた樹脂組成物であった。

更に、実施例１５と１６の樹脂組成物を４０mmシート押出機を用いて押出温度２２０℃で厚さ０．３mmのシートをそれぞれ成形した。得られたシートは表面外観の良好なシートであった。

表-1 (1)

サンブル番号	構造	スチレン含量 (重量%)	ビニル含量 (%)	インブレンとゴタジェンの 重量比	Mn (万)
ポリマー-1	S(15)-I(14)/B(56)-S(15)	30	13	20/80	10
ポリマー-2	S(15)-I(24.5)/B(45.5)-S(15)	30	13	35/65	12
ポリマー-3	S(15)-B(70)-S(15)	30	13	0/100	9.5
ポリマー-4	S(15)-I(70)-S(15)	30	13	100/0	14
ポリマー-5	S(15)-I(14)/B(56)-S(15)	30	60	20/80	11
注1) ポリマー-6	S(15)-I(24.5)/B(45.5)-S(15) S(30)-I(24.5)/B(45.5)	30 70% 30%	13	35/65	14
注1) ポリマー-7	S(15)-I(28)/B(39.2)/S(2.8)-S(15)	30	13	41.5/58.5	12
注1) ポリマー-8	S(15)-I(28)/B(36.4)/S(5.6)-S(15) S(30)-I(28)/B(36.4)/I(5.6)	30 70% 30%	18	43.5/56.5	15
注1) ポリマー-9	S(15)-I(24.5)/B(45.5)-S(15) S(30)-I(24.5)/B(45.5)	30 70% 30%	50	35/65	11
ポリマー-10	S(20)-I(21)/B(39)-S(20)	40	13	35/65	11
ポリマー-11	S(20)-I(33)/B(27)-S(20)	40	13	55/45	12
ポリマー-12	S(20)-B(60)-S(20)	40	13	0/100	9
ポリマー-13	S(20)-I(60)-S(20)	40	13	100/0	13
ポリマー-14	S(20)-I(21)/B(39)-S(20)	40	60	35/65	11
ポリマー-15	S(35)-I(13.5)/B(16.5)-S(35)	70	13	45/55	12
ポリマー-16	I(3.5)/B(6.5)-S(10)-I(24.5)/B(45.5)-S(10)	20	13	35/65	14

表-1 (2)

サンプル番号	構造	スチレン含量 (重量%)	ビニル含量 (%)	イソブレンとブタジエンの 重量比	Mn (万)
ポリマー-17	B(10)-S(10)-B(70)-S(10)	20	13	0/100	14
ポリマー-18	S(20)-I(48)/B(12)-S(20)	40	13	80/20	12
ポリマー-19	S(15)-I(15)/B(50)/S(5)-S(15)	35	18	23/77	12
ポリマー-20	S(15)-I(15)/B(63.5)/S(5)-S(15)	35	18	2/98	11
注1) ポリマー-21	(S(30)-I(24.5)/B(45.5)) ₄ -X	30	13	35/65	20
注1) ポリマー-22	(S(30)-B(70)) ₄ -X	30	13	0/100	18

(注1)カッピング剤は下記の化合物を使用した。

ポリマー-6, 8, 9: 安息香酸エチル

ポリマー-21, 22: 四塩化ケイ素

(注2) 各ポリマーには下記の安定剤を添加した。なお、安定剤の添加量は、ブロック共重合体100重量部に対する添加量。

ポリマー-1~9: B/C=0.05/0.15

ポリマー-10~15, 18, 21, 22: A/B/C=0.2/0.08/0.2

ポリマー-16, 17, 19, 20: A/B/D=0.2/0.1/0.2

<安定剤の種類>

安定剤A: 2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート

安定剤B: 2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾール

安定剤C: n-オクタジール-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート

安定剤D: テトラキス(メチレン)-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン

表 1-2

	ブロック共重合体		アスファルトの 配合量(重量部)	軟化点 (°C)	溶融粘度 (cP)	針入度 (1/10mm)	4°C伸度 (cm)	高温貯蔵安定性 軟化点差(°C)
	種類	配合量(重量部)						
実施例 1	ポリマー-1	8	100	97	420	43	43	23
実施例 2	ポリマー-2	8	100	98	380	45	41	20
実施例 3	ポリマー-6	8	100	97	370	44	46	20
実施例 4	ポリマー-7	8	100	98	370	40	40	11
実施例 5	ポリマー-8	8	100	96	410	42	47	14
実施例 1	ポリマー-3	8	100	96	460	42	42	38
比較例 1	ポリマー-3	8	100	96	320	55	23	28
比較例 2	ポリマー-4	8	100	98	430	41	22	35
比較例 3	ポリマー-5	8	100	96	420	42	21	31
比較例 4	ポリマー-9	8	100	96	420	42	21	31

表-3

	配合量(重量%)(注3)		成分(A) の種類	ダート衝撃強度 (Kgf·cm)	引張弾性率 Mpa	へイズ (%)	押出適性
	成分(A)	成分(B)					
実施例 6	15	85	ポリマー-10	87	2210	26	○
実施例 7	15	85	ポリマー-11	85	2220	25	○
実施例 8	15	85	ポリマー-18	83	2230	24	○
比較例 5	15	85	ポリマー-12	90	2200	26	×
比較例 6	1	99	ポリマー-10	<50	3300	<5	○
比較例 7	15	85	ポリマー-14	62	2100	27	×
比較例 8	15	99	ポリマー-15	<50	2800	<5	○
比較例 9	50	50	ポリマー-11	>150	<1500	>50	×

(注3)成分(B)は、ポリスチレン(A&M社製 A&Mポリスチレン社製 685)

表-4

	配合量(重量%)			成分(A) の種類	アイソット衝撃強さ 保持率(%)	引張伸び 保持率(%)
	成分(A)	成分(B)				
		HIPS(注4)	PP(注5)			
実施例 10	9	64	27	ポリマー-10	84	58
実施例 11	9	64	27	ポリマー-16	74	61
比較例 11	9	64	27	ポリマー-12	76	35
比較例 12	9	64	27	ポリマー-17	53	20

(注3)耐衝撃性ポリスチレン(A&M社製 A&Mポリスチレン475D)を使用

(注4)ホモポリプロピレン(モンテルSDKサンライズ社製 サンアロマーPL500A)を使用

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2001年8月13日出願の日本特許出願（特願 2001-245237）、2001年8月15日出願の日本特許出願（特願 2001-246474）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

<産業上の利用可能性>

本発明は、高温貯蔵安定性、低温特性に優れ、各アスファルト特性バランスの良好なアスファルト組成物を提供するものである。本発明のアスファルト組成物は、道路舗装用途、ルーフィング・防水シート用途、シーラント用途等の用途に利用することができる。

また、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂から選ばれる熱可塑性樹脂に特定のポリマー構造を有するビニル芳香族炭化水素とイソプレン及び1, 3-ブタジエンからなるブロック共重合体を組み合わせた本発明の樹脂組成物は、成形加工時におけるブロック共重合体の架橋反応に起因するゲルの生成が少なく、ゲルレベル（フィッシュアイ）を大幅に低減できると同時にブロック共重合体鎖の架橋及び切断による熔融粘度の変化を小さくでき、低温時の耐衝撃性等に優れる。

更に、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂から選ばれる熱可塑性樹脂に特定の水添ブロック共重合体と特定のポリマー構造を有するビニル芳香族炭化水素とイソプレン及び1, 3-ブタジエンからなるブロック共重合体を組み合わせた本発明の樹脂組成物は、特定の水添ブロック共重合体がスチレン系樹脂及び／又はポリフェニレンエーテル系樹脂とポリオレフィン系樹脂との相溶性を改善し、特定のポリマー構造を有するビニル芳香族炭化水素とイソプレン及び1, 3-ブタジエンからなるブロック共重合体がスチレン系樹脂及び／又はポリフェニレンエーテル系樹脂に優先的に相溶して耐衝撃性を向上させる。

以上の効果を生かして、本発明の樹脂組成物はそのままあるいは着色して通常の熱可塑性樹脂と同様の加工手段によって成形し、各種の用途に使用できる。例えば、射出成形、吹込成形方法等によるOA機器部品、日用品、食品、雑貨、弱電部品等の容器に使用することができる。特にゲルが少なく外観特性が良好で、かつ物性バランスに優れる特徴を生かし、食品包装用フィルム、ラミネート用フィルム及び熱収縮性フィルム等の薄いフィルム、或いは食品、弱電部品等のトレイ、プリスターケース等の透明シート成形品に好適である。

請 求 の 範 囲

1. (A) ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも2つの重合体ブロックと、イソプレンと1, 3-ブタジエンからなる少なくとも1つの共重合体ブロック及び／又はイソプレンと1, 3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素からなる少なくとも1つの共重合体ブロックを有するブロック共重合体で、該ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量が5重量%以上、60重量%未満、イソプレンと1, 3-ブタジエンを合わせた含有量が40重量%を超え、95重量%以下で、該ブロック共重合体のイソプレンと1, 3-ブタジエンの重量比が $95/5 \sim 5/95$ の範囲であり、かつビニル結合量が40重量%未満であり、数平均分子量が30,000～500,000の範囲にあるブロック共重合体2～40重量部、

(B) スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂、又はアスファルト98～60重量部
とからなる組成物。

2. (A) ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1つの重合体ブロックと、イソプレンと1, 3-ブタジエンからなる少なくとも1つの共重合体ブロック及び／又はイソプレンと1, 3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素からなる少なくとも1つの共重合体ブロックを有するブロック共重合体で、該ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量が5重量%以上、60重量%未満、イソプレンと1, 3-ブタジエンを合わせた含有量が40重量%を超え、95重量%以下で、該ブロック共重合体のイソプレンと1, 3-ブタジエンの重量比が $95/5 \sim 5/95$ の範囲であり、かつビニル結合量が30重量%未満であり、数平均分子量が30,000～500,000の範囲にあるブロック共重合体2～40重量部、

(B) スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂

脂から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂98～60重量部とからなる樹脂組成物。

3. (A) ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも2つの重合体ブロックと、イソプレンと1, 3-ブタジエンからなる少なくとも1つの共重合体ブロック及び/又はイソプレンと1, 3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素からなる少なくとも1つの共重合体ブロックを有するブロック共重合体で、該ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量が5重量%以上、60重量%未満、イソプレンと1, 3-ブタジエンを合わせた含有量が40重量%を超え、95重量%以下で、該ブロック共重合体のイソプレンと1, 3-ブタジエンの重量比が95/5～5/95の範囲であり、かつビニル結合量が40重量%未満であり、数平均分子量が30,000～500,000の範囲にあるブロック共重合体2～40重量部、

(B) スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂98～60重量部とからなる樹脂組成物100重量部に対して、

(C) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなり、ビニル芳香族炭化水素含有量が5～90重量%、水添率が20%以上の水添ブロック共重合体2～30重量部配合してなる樹脂組成物。

4. (A) ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも2つの重合体ブロックと、イソプレンと1, 3-ブタジエンからなる少なくとも1つの共重合体ブロック及び/又はイソプレンと1, 3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素からなる少なくとも1つの共重合体ブロックを有するブロック共重合体で、該ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量が5重量%以上、60重量%未満、イソプレンと1, 3-ブタジエンを合わせた含有量が40重量%を超え、95重量%以下で、該ブロック共重合体のイソプレンと1, 3-ブタジエンの重量比が95/5～5/95の範囲であり、かつビニル結合量が30重量%未満であり、

数平均分子量が 30,000～500,000 の範囲にあるブロック共重合体 2～40 重量部、

(B) スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂 98～60 重量部とからなる樹脂組成物 100 重量部に対して、

(C) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなり、ビニル芳香族炭化水素含有量が 5～90 重量%、水添率が 20% 以上の水添ブロック共重合体 2～30 重量部配合してなる樹脂組成物。

5. (A) ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも 2 つの重合体ブロックと、イソプレンと 1,3-ブタジエンからなる少なくとも 1 つの共重合体ブロック及び／又はイソプレンと 1,3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素からなる少なくとも 1 つの共重合体ブロックを有するブロック共重合体で、該ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量が 5 重量%以上、60 重量%未満、イソプレンと 1,3-ブタジエンを合わせた含有量が 40 重量%を超え、95 重量%以下で、該ブロック共重合体のイソプレンと 1,3-ブタジエンの重量比が 95/5～5/95 の範囲であり、かつビニル結合量が 40 重量%未満であり、数平均分子量が 30,000～500,000 の範囲にある直鎖状ブロック共重合体 2～40 重量部、

(B) アスファルト 98～60 重量部とからなる組成物。

6. 安定剤として 2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ビス[(*o*-クロチルチオ)メチル]-*o*-クレゾールから選ばれる少なくとも 1 種の安定剤をブロック共重合体 100 重量部に対して 0.05～3 重量部添加してなる請求の範囲第 1 項～第 5 項記載の

組成物。